

PCT/JP03/13341

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

17.10.03

RECEIVED

04 DEC 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年10月24日

出願番号
Application Number: 特願2002-309756
[ST. 10/C]: [JP2002-309756]

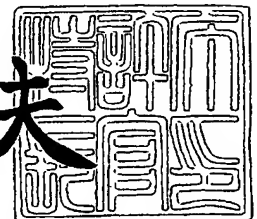
出願人
Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 TKS-4912
【提出日】 平成14年10月24日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F279/02
C08L 67/00

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県明石市西明石北町 3 - 3 - 2 6
エルコーポ 2 - 2 0 7

【氏名】 大沼 永

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県高砂市米田町米田新 1 - 9

【氏名】 清水 道生

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県神戸市垂水区霞ヶ丘 4 - 5 - 4 0 - 2 0 1

【氏名】 山口 克己

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区浜田 1 0 0 4 - 3 3

【氏名】 角倉 護

【特許出願人】
【識別番号】 000000941
【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社
【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 005027
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非晶質ポリエステル樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ブタジエン単量体25～100重量%、芳香族ビニル単量体0～75重量%、それらと共重合可能なビニル系単量体0～40重量%、架橋性単量体0.1～10重量%を共重合して得られる内層コア（A-1）10～50重量部の存在下に、ブタジエン単量体50～100重量%、芳香族ビニル単量体0～50重量%、それらと共重合可能なビニル系単量体0～40重量%、架橋性単量体0～2重量%を共重合して得られる外層コア（a-2）5～75重量部からなる、ブタジエン単量体65～95重量%、芳香族ビニル単量体5～35重量%、それらと共重合可能なビニル系単量体0～10重量%、架橋性単量体0.01～5重量%を共重合して得られるコア（A）15～85重量部に対して、1種以上のビニル系単量体混合物を共重合してなるシェル（B）15～85重量部〔（A）と（B）を合わせて100重量部〕からなる、1.55～1.60の屈折率を有するコア-シェル耐衝撃性改良剤（1）1～40重量部と、少なくとも1つの芳香族ポリエステルまたはコポリエステル（2）60～99重量部〔（1）と（2）を合わせて100重量部〕からなる、実質的に非晶質のポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】 コア-シェル耐衝撃性改良剤（1）が、コア（A）15～85重量部に対して、芳香族ビニル単量体60～98重量%、ヒドロキシ基またはアルコキシ基を含有する（メタ）アクリル酸エステル単量体2～40重量%、共重合可能なビニル系単量体0～20重量%を共重合して得られる内層シェル（B-1）10～80重量部と、芳香族ビニル単量体50～100重量%、共重合可能なビニル系単量体0～50重量%を共重合して得られる最外層シェル（B-2）5～20重量部を共重合してなるシェル（B）15～85重量部〔（A）と（B）を合わせて100重量部〕からなる1.55～1.60の屈折率を有する、請求項1に記載の実質的に非晶質のポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】 少なくとも1つの芳香族ポリエステルまたはコポリエステル（2）を非晶質に維持する条件下で、請求項1または2に記載の組成物から製造

される製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非晶質ポリエステル樹脂組成物に関する。詳しくは、本発明は、コーシェル耐衝撃性改良剤を含有し、透明性、耐衝撃性および低応力白化性に優れた新規な非晶質ポリエステル樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

非晶質ポリエステル樹脂組成物は透明性、機械的特性、ガスバリアー性に優れており、シートなど包装材料を中心として幅広く用いられている。しかしながら、製品形状の複雑化、要求特性の高度化により、より高い透明性、耐衝撃性及び低応力白化性が強く求められている。これまでポリエステル樹脂組成物の透明性を保持しつつ耐衝撃性を改良する手段としては、例えば、カーソンらは透明性と高いノッチ付アイゾット耐衝撃性を生じさせる耐衝撃性改良剤を開示している。

【0003】

カーソンらの耐衝撃性改良剤は、ジエンとビニル芳香族モノマー類のゴム状ポリマー類からなるコア、およびビニル芳香族モノマー類と水酸基を有するモノマー類からなるシェルを有するコアシェルポリマーを開示している（特許文献1参照）。しかしながら、これはコア組成においてゴム弾性体中のジエン単量体の比率が少なく、実用的に耐衝撃性の改良効果は満足できるものに至っていない。更にトロイらは非晶質芳香族ポリエステルの為の耐衝撃改良剤としてジエンとビニル芳香族モノマー類のゴム状ポリマー類からなるコア、主としてビニル芳香族モノマー類からなる中間ステージ、水酸基を有するモノマー類とビニル芳香族モノマー類からなるシェルを有するコアシェルポリマーを開示している（特許文献2参照）。これもコア組成においてゴム弾性体中のジエン単量体の比率が少なく、実用的に耐衝撃性の改良効果は満足できるものに至っていない。トロイなどは透明で非晶質の芳香族ポリエステルに優位に改良された耐衝撃性を提供するが、耐衝撃性と透明性バランスの改良された改質剤の必要性は未だ存在する。非晶

質芳香族ポリエステルの為の耐衝撃改良剤としてブタジエン単量体と芳香族ビニルモノマー類のゴム状ポリマー類からなるコア、芳香族ビニルモノマー類とヒドロキシル基またはアルコキシ基を含有する(メタ)アクリル酸エステル単量体からなる内層シェル、主としてビニル芳香族モノマー類からなる最外層シェルを有するコア-シェルポリマー類からなるシェルを有するコア-シェルポリマーを開示している(特許文献3参照)。これは高い透明性及び耐衝撃性の改良には大きな効果が示されるが、低応力白化性は満足できるものに至っていない。

【0004】

【特許文献1】

特開平6-65331号公報

【0005】

【特許文献2】

特開2000-34327号公報

【0006】

【特許文献3】

特開2002-212242号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

このため、本発明の目的は、高い透明性及び耐衝撃性を有し、かつ、低応力白化性、とりわけシート及びフィルム状製品における低応力白化性が改良された非晶質ポリエステル樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは前記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、芳香族ビニル単量体及び架橋性単量体の重量比が高い最内層を含む2層芳香族ビニル-ブタジエン系共重合体をコアとする1.55~1.60の屈折率を有するコア-シェル耐衝撃性改良剤を配合することにより、高い透明性及び耐衝撃性を有し、かつ、低応力白化性を満足させた非晶質ポリエステル樹脂組成物を提供できることを見出し、本発明に至った。

【0009】

すなわち、本発明は、

ブタジエン単量体 25～100 重量%、芳香族ビニル単量体 0～75 重量%、それらと共重合可能なビニル系単量体 0～40 重量%、架橋性単量体 0.1～10 重量%を共重合して得られる内層コア (A-1) 10～50 重量部の存在下に、ブタジエン単量体 50～100 重量%、芳香族ビニル単量体 0～50 重量%、それらと共重合可能なビニル系単量体 0～40 重量%、架橋性単量体 0～2 重量%を共重合して得られる外層コア (A-2) 5～75 重量部からなる、ブタジエン単量体 65～95 重量%、芳香族ビニル単量体 5～35 重量%、それらと共重合可能なビニル系単量体 0～10 重量%、架橋性単量体 0.01～5 重量%を共重合して得られるコア (A) 15～85 重量部に対して、1 種以上のビニル系単量体混合物を共重合してなるシェル (B) 15～85 重量部 [(A) と (B) を合わせて 100 重量部] からなる、1.55～1.60 の屈折率を有するコア-シェル耐衝撃性改良剤 (1) 1～40 重量部と、少なくとも 1 つの芳香族ポリエステルまたはコポリエステル (2) 60～99 重量部 [(1) と (2) を合わせて 100 重量部] からなる、実質的に非晶質のポリエステル樹脂組成物 (請求項 1) 、

コア-シェル耐衝撃性改良剤 (1) が、コア (A) 15～85 重量部に対して、芳香族ビニル単量体 60～98 重量%、ヒドロキシル基またはアルコキシ基を含有する (メタ) アクリル酸エステル単量体 2～40 重量%、共重合可能なビニル系単量体 0～20 重量%を共重合して得られる内層シェル (B-1) 10～80 重量部と、芳香族ビニル単量体 50～100 重量%、共重合可能なビニル系単量体 0～50 重量%を共重合して得られる最外層シェル (B-2) 5～20 重量部を共重合してなるシェル (B) 15～85 重量部 [(A) と (B) を合わせて 100 重量部] からなる 1.55～1.60 の屈折率を有する、請求項 1 に記載の実質的に非晶質のポリエステル樹脂組成物 (請求項 2) 及び

少なくとも 1 つの芳香族ポリエステルまたはコポリエステル (2) を非晶質に維持する条件下で、請求項 1 または 2 に記載の組成物から製造される製品 (請求項 3)

に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明に使用されるコア-シェル耐衝撃性改良剤(1)のコア(A)とシェル(B)の比率はコア(A)15~85重量部とシェル(B)15~85重量部であり、好ましくはコア(A)20~80重量部とシェル(B)20~80重量部であり、更に好ましくはコア(A)30~70重量部とシェル(B)30~70重量部である。コア(A)が15重量部より少なくなりシェル(B)が85重量部より多くなると、強度発現力が低下するため好ましくなく、コア(A)が85重量部より多くなりシェル(B)が15重量部より少なくなると、シェルによる被覆状態が悪くなり、芳香族ポリエステルまたはコポリエステル(2)中でのコア-シェル耐衝撃性改良剤の分散不良を起こすので好ましくない。

【0011】

本発明に使用されるコア-シェル耐衝撃性改良剤(1)のコア(A)は65~95重量%、好ましくは65~90重量%、更に好ましくは65~80重量%のブタジエン単量体、5~35重量%、好ましくは10~35重量%、更に好ましくは20~35重量%の芳香族ビニル単量体、0~10重量%のそれらと共重合可能なビニル系単量体、架橋性単量体0.01~5重量%を含む単量体混合物を重合して得られる。ブタジエン単量体を用いることは強度面から必要であり、65重量%より少なくなると強度発現力が低下するため好ましくないが、95重量%より多くなると屈折率が低くなり、透明性の面から好ましくない。芳香族ビニル単量体とは同一分子内に一個のビニル性二重結合と一個以上のベンゼン核を有する化合物であり、具体的にはスチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-エトキシスチレン、4-プロポキシスチレン、4-ブトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレン、ビニルトルエン、プロモスチレン、ジプロモスチレン、トリプロモスチレン、ビニルナフタレン、イソプロペニルナフタレン、イソプロペニルビフェニル、ジビニルベンゼンなどが挙げられるが、これらに限定されるも

のではない。芳香族ビニル単量体を用いることはゴム粒子の屈折率を高くし非晶質ポリエステル樹脂組成物の屈折率に近づけることから必要であるが、35重量%より多く用いると強度発現力が低下するため好ましくなく、5重量%より少ないと屈折率が低く透明性の面から好ましくない。共重合可能なビニル単量体としては(メタ)アクリル酸アルキルエステル、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチルなどのアルキル基の炭素数が1~8の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸フェニル、ビニリデンシアナート、1,2-ジシアノエチレンなどのシアン化ビニル化合物、マレイミド系化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。架橋性単量体としては分子中に2つ以上の重合性官能基を有する化合物、例えば、メタクリル酸アリル、ジビニルベンゼン、フタル酸ジアリル、ジメタアクリル酸エチレングリコールなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。架橋性単量体を用いることは低応力白化性、透明性の面から必要であるが、5重量%より多く用いると衝撃強度の低下が見られるため好ましくなく、0.01重量%より少ないと低応力白化性が悪くなるため好ましくない。コア-シェル耐衝撃性改良剤(1)のコア(A)の内層コア(A-1)と外層コア(A-2)の比率は、内層コア(A-1)10~50重量部と外層コア(A-2)5~75重量部[(A-1)と(A-2)と合わせて15~85重量部]が好ましい。

【0012】

内層コア(A-1)は25~100重量%、好ましくは30~90重量%、更に好ましくは40~80重量%のブタジエン単量体、0~75重量%、好ましくは10~70重量%、更に好ましくは20~60重量%の芳香族ビニル単量体、0~40重量%のそれらと共重合可能なビニル系単量体、及び0.1~10重量%、好ましくは0.1~5重量%、更に好ましくは0.3~3重量%の架橋性単量体を含む単量体混合物を重合して得られる。内層コア(A-1)を重合するに際して、単量体混合物の仕込み方法などに特に制限はなく、一括追加、連続一段追加、二段追加などの方法が用いられる。ブタジエン単量体を用いることは強度面から必要であり、25重量%より少なくなると強度発現力が低下するため好ま

しくない。芳香族ビニル単量体とは同一分子内に一個のビニル性二重結合と一個以上のベンゼン核を有する化合物であり、具体的にはスチレン、アルファーマチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-エトキシスチレン、4-プロポキシスチレン、4-ブトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレン、ビニルトルエン、プロモスチレン、ジプロモスチレン、トリプロモスチレン、ビニルナフタレン、イソプロペニルナフタレン、イソプロペニルビフェニル、ジビニルベンゼンのような芳香族ビニル単量体類などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。芳香族ビニル単量体を用いることはゴム粒子の屈折率を高くし非晶質ポリエステル樹脂組成物の屈折率に近づけることから必要であるが、75重量%より多く用いると強度発現力が低下するため好ましくない。共重合可能なビニル単量体としては(メタ)アクリル酸アルキルエステル、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチルなどのアルキル基の炭素数1~8の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸フェニル、ビニリデンシアナート、1,2-ジシアノエチレンなどのシアン化ビニル化合物、マレイミド系化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。架橋性単量体としては分子中に2つ以上の重合性官能基を有する化合物、例えば、メタクリル酸アリル、ジビニルベンゼン、フタル酸ジアリル、ジメタアクリル酸エチレングリコールなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。架橋性単量体を用いることは低応力白化性、透明性の面から必要であるが、10重量%より多く用いると衝撃強度の低下が見られるため好ましくなく、0.1重量%より少ないと低応力白化性が悪くなる為好ましくない。

【0013】

外層コア(A-2)は50~100重量%、好ましくは60~100重量%、更に好ましくは70~100重量%のブタジエン単量体、0~50重量%、好ましくは0~40重量%、更に好ましくは0~30重量%の芳香族ビニル単量体、0~40重量%のそれらと共重合可能なビニル系単量体、0~2重量%の架橋性

単量体を含む単量体混合物を重合して得られる。外層コア（A-2）を重合するに際して単量体混合物の仕込み方法などに特に制限はなく、一括追加、連続一段追加、二段追加などの方法が用いられる。ブタジエン単量体を用いることは強度面から必要であり、50重量%より少なくなると強度発現力が低下するため好ましくない。芳香族ビニル単量体とは同一分子内に一個のビニル性二重結合と一個以上のベンゼン核を有する化合物であり、具体的にはスチレン、アルファーマチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-エトキシスチレン、4-プロポキシスチレン、4-ブトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレン、ビニルトルエン、ブロモスチレン、ジブロモスチレン、トリブロモスチレン、ビニルナフタレン、イソプロペニルナフタレン、イソプロペニルビフェニル、ジビニルベンゼンの様な芳香族ビニル単量体類などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。芳香族ビニル単量体を用いることはゴム粒子の屈折率を高くし非晶質ポリエステル樹脂組成物の屈折率に近づけることから必要であるが、50重量%より多く用いると強度発現力が低下するため好ましくない。共重合可能なビニル単量体としては（メタ）アクリル酸アルキルエステル、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチルなどのアルキル基の炭素数1～8の（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸フェニル、ビニリデンシアナート、1,2-ジシアノエチレンなどのシアン化ビニル化合物、マレイミド系化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。架橋性単量体としては分子中に2つ以上の重合性官能基を有する化合物、例えば、メタクリル酸アリル、ジビニルベンゼン、フタル酸ジアリル、ジメタアクリル酸エチレングリコールなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。架橋性単量体を用いることは低応力白化性、透明性の面から好ましいが、2重量%より多く用いると衝撃強度の低下が見られ好ましくない。

【0014】

本発明に使用されるコア-シェル耐衝撃性改良剤（1）のシェル（B）は、1

種以上のビニル系単量体をコア (A) 存在下に共重合して得られる。シェル (B) を重合するに際して単量体混合物の仕込み方法などに特に制限はなく、一括追加、連続一段追加、二段追加などの方法が用いられる。シェル (B) に用いられるビニル系単量体とは芳香族ビニル単量体、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-エトキシスチレン、4-プロポキシスチレン、4-ブトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレン、ビニルトルエン、プロモスチレン、ジプロモスチレン、トリプロモスチレン、ビニルナフタレン、イソプロペニルナフタレン、イソプロペニルビフェニル、ジビニルベンゼン、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチルなどのアルキル基の炭素数が1~8の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリロニトリル、ヒドロキシ基またはアルコキシ基を含有する(メタ)アクリル酸エステルを含む単量体、例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートなどのヒドロキシアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート、ヒドロキシプロピルメタアクリレートなどのヒドロキシメタアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレートなどのアルコキシアクリレート、メトキシエチルメタアクリレート、エトキシエチルメタアクリレートなどのアルコキシメタアクリレートなど、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸フェニル、ビニリデンシアナート、1,2-ジシアノエチレンなどのシアン化ビニル化合物、マレイミド系化合物などが挙げられる。

【0015】

なかでも、コア-シェル耐衝撃性改良剤 (1) のシェル (B) は内層シェル (B-1) と外層シェル (B-2) からなるものが好ましい。内層シェル (B-1) と外層シェル (B-2) の比率は、内層シェル (B-1) 10~80重量部と外層シェル (B-2) 5~20重量部 [(B-1) と (B-2) と合わせて15~85重量部] が好ましい。

【0016】

内層シェル (B-1) は 60~98 重量%、好ましくは 65~98 重量%、更に好ましくは 70~95 重量%の芳香族ビニル単量体、2~40 重量%、好ましくは 2~35 重量%、更に好ましくは 5~30 重量%のヒドロキシル基またはアルコキシ基を含有する(メタ)アクリル酸エステル単量体、0~20 重量%の共重合可能なビニル系単量体を含む単量体混合物を重合して得ることが好ましい。内層シェル (B-1) を重合するに際して単量体混合物の仕込み方法は特に制限はなく、一括追加、連続一段追加、二段追加などの方法が用いられる。

【0017】

内層シェル (B-1) を形成する芳香族ビニル単量体とは同一分子内に一個のビニル性二重結合と一個以上のベンゼン核を有する化合物であり、具体的にはスチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-エトキシスチレン、4-プロポキシスチレン、4-ブトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレン、ビニルトルエン、プロモスチレン、ジプロモスチレン、トリプロモスチレン、ビニルナフタレン、イソプロペニルナフタレン、イソプロペニルビフェニルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。芳香族ビニル単量体を用いることはシェル (B) の屈折率を高くし芳香族ポリエステルまたはコポリエステル (2) の屈折率に近づけることから、透明性の面から好ましいが、98 重量%より多く用いると芳香族ポリエステルまたはコポリエステル (2) との界面親和性が低下し、透明性、強度発現力が低下するため好ましくなく、60 重量%より少ないと屈折率が下がるので透明性が低下するため好ましくない。ヒドロキシル基またはアルコキシ基を含有する(メタ)アクリル酸エステルを含む単量体とはヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートなどのヒドロキシアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート、ヒドロキシプロピルメタアクリレートなどのヒドロキシメタアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレートなどのアルコキシアクリレート、メトキシエチルメタアクリレート、エトキシエチルメタアクリレートなどのアルコキシメタアクリレートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ヒドロキシル基またはアル

コキシ基を含有する(メタ)アクリル酸エステルを含む単量体を内層シェル(B-1)に用いることは、芳香族ポリエステルまたはコポリエステル(2)との界面親和性を向上させるために好ましいが、40重量%より多く用いると屈折率が下がり透明性が低下するため好ましくなく、2重量%より少ないと芳香族ポリエステルまたはコポリエステル(2)との界面親和性が低下し、透明性、強度発現力が低下するため好ましくない。共重合可能なビニル単量体としては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチルなどのアルキル基の炭素数が1~8の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸フェニル、ビニリデンシアナート、1,2-ジシアノエチレンなどのシアン化ビニル化合物、マレイミド系化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0018】

外層シェル(B-2)は50~100重量%、好ましくは55~100重量%、更に好ましくは60~100重量%の芳香族ビニル単量体、0~50重量%の共重合可能な単量体を含む単量体混合物を重合して得ることが好ましい。外層シェル(B-2)を重合するに際して単量体混合物の仕込み方法などに特に制限はなく、一括追加、連続一段追加、二段追加などの方法が用いられる。

【0019】

外層シェル(B-2)を形成する芳香族ビニル単量体とは例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-エトキシスチレン、4-プロポキシスチレン、4-ブトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレン、ビニルトルエン、ブロモスチレン、ジブロモスチレン、トリブロモスチレン、ビニルナフタレン、イソプロペニルナフタレン、イソプロペニルビフェニルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。芳香族ビニル単量体を用いることは芳香族ポリエステルまたはコポリエステル(2)中でのコア-シェル耐衝撃性改良剤(1)の自己凝集性を防ぐことから好ましく、また、シェルの屈折率を芳香族ポリエステ

ルまたはコポリエステル(2)の屈折率に近づけることから透明性の面からも好ましい。共重合可能なビニル単量体としては(メタ)アクリル酸アルキルエステル、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチルなどのアルキル基の炭素数が1~8の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸フェニル、マレイミド系化合物、(メタ)アクリロニトリル、ビニリデンシアナート、1,2-ジシアノエチレンなどのシアン化ビニル化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0020】

本発明で使用されるコア-シェル耐衝撃性改良剤(1)の屈折率は、対象とする非晶質ポリエステル樹脂組成物の屈折率に近づけることが必要であり、1.55~1.60であることが好ましく、1.56~1.58であることがより好ましい。ここで言う屈折率とは、以下の方法で測定した実測値である。すなわち、得られたラテックスに塩酸を添加して凝固させ、加熱処理、洗浄、脱水、乾燥してパウダーを得た後、加熱ロールにて熔融し、1mm厚に加熱プレス成形し、屈折率測定用試験片得た後、株式会社アタゴ製アッペ屈折率計2T型を用いて23℃で屈折率の測定を行った。ただし、処方設定の目安としてはポリマーハンドブックなどの文献による屈折率の値から計算で設定して実施するのが現実的である。

【0021】

本発明で使用されるコア-シェル耐衝撃性改良剤(1)の粒子径は特に制限はないが、好ましくは0.05~0.5 μ m、更に好ましくは0.07~0.3 μ mである。0.05 μ mより小さいと衝撃強度発現力が小さいため好ましくなく、0.5 μ mを超えると透明性が大きく低下するため好ましくない。このコア-シェル耐衝撃性改良剤(1)の粒子径を調節する方法として、特公昭43-12158号公報に開示されている水溶性電解質を用いグラフト重合中に凝集肥大させる方法、または、特開平8-012704号公報に開示されている(メタ)アクリル酸エステルと不飽和酸の共重合体からなる酸基含有ラテックスを用いる方法も用いることができる。

【0022】

本発明で使用するコアシェル耐衝撃性改良剤(1)は乳化重合、懸濁重合、溶液重合などで得ることができるが乳化重合が好ましい。乳化重合については公知の乳化方法、重合順序によって製造される。

【0023】

本発明により改質される芳香族ポリエステルまたはコポリエステル(2)としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリペンチレンテレフタレートなどのポリアルキレンテレフタレート類、ポリ(エチレンナフタレン-2,6-ジカルボキシレート)などのアルキレンナフタレンジカルボキシレート類、イーストマンコダック社のPETG(例えば、ポリ(エチレン-CO-1,4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート))などの少なくとも1つの脂肪族ジオールまたは環式脂肪族ジオールまたは脂肪族ジオールと環式脂肪族ジオールの組合せ、および1以上の芳香族二塩基酸に由来する単位を含む芳香族ポリエステルまたは芳香族コポリエステルが含まれる。そのような芳香族ポリエステルまたは芳香族コポリエステルは、ジオール成分(例えば、エチレングリコール、シクロヘキサンジメタノールなど)と芳香族ジカルボン酸成分(例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など)を重縮合することにより得ることができる。これらは任意の1種、あるいは必要に応じて2種以上を混合して用いることができる。

【0024】

コアシェル耐衝撃性改良剤(1)と芳香族ポリエステルまたはコポリエステル(2)の配合量については用途により異なるが、コアシェル耐衝撃性改良剤(1)1~40重量部、芳香族ポリエステルまたはコポリエステル(2)60~99重量部[(1)と(2)を合わせて100重量部]が適当であり、好ましくはコアシェル耐衝撃性改良剤(1)1~30重量部、芳香族ポリエステルまたはコポリエステル(2)70~99重量部であり、より好ましくはコアシェル耐衝撃性改良剤(1)5~25重量部、芳香族ポリエステルまたはコポリエステル(2)75~95重量部である。

【0025】

本発明の樹脂組成物を製造する方法としては特に限定はなく、公知の方法を採用することができる。例えば、芳香族ポリエステルまたはコポリエステル（２）及びコア－シェル耐衝撃性改良剤（１）を各々予め単独に製造した後に、ヘンシェルミキサー、タンブラーなどを用いて混合した後、単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、加熱ロールなどを用いて熔融混練することにより樹脂組成物を得る方法などを採用することができる。

【0026】

また、本発明の組成物には、芳香族ポリエステルまたはコポリエステルおよびコア－シェル耐衝撃性改良剤のほかに通常使用される、例えば、無機充填剤、顔料、抗酸化剤、熱安定剤、耐光性向上剤、紫外線吸収剤、滑剤、可塑剤、離型剤、帯電防止剤、摺動性向上剤、着色剤成分などを適宜添加・配合しても良い。

【0027】

本発明は、芳香族ポリエステルまたはコポリエステルを非晶質または非晶性状態維持する条件下で製造される製品が好ましく、更に小程度の結晶化は許容されることができる。製造プロセスにおいて実質的に結晶化が起こる場合には得られた製品は不透明で脆くなる。

【0028】

【実施例】 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、これらはいずれも例示的なものであり、本発明の内容を限定するものではない。実施例、比較例の中での各種の物性の評価方法は下記の方法に依った。また、「部」及び「％」は特に断らない限り、「重量部」及び「重量％」を表す。

【0029】

（屈折率）

屈折率は、得られたラテックスに塩酸を添加して凝固させ、加熱処理、洗浄、脱水、乾燥してパウダーを得た後、加熱ロールにて熔融し、1mm厚に加熱プレス成形し、屈折率測定用試験片を得た後、株式会社アタゴ製アッペ屈折率計 2 T 型を用いて 23℃で屈折率の測定を行った。

【0030】

（プレス品の成形）

非晶質芳香族コポリエステル樹脂(イーストマンコダック社製イースター 6763)100部に対してコアーシェル耐衝撃性改良剤15部、滑剤1部を添加し予備混合した後、関西ロール株式会社製8インチ加熱ロールにて熔融混練し、シートを得た。得られたシートをプレス成形(3mm厚)して、透明性測定用試験片及びアイゾット衝撃強度試験片を得た。

(プレス品のアイゾット衝撃強度)

JIS K 7110に従い、23℃にてノッチ有アイゾット衝撃強度を測定した。

(プレス品の透明性)

ASTM D 1003に従い、23℃にて全光線透過率及び曇価を測定した。

【0031】

(シートの成形)

非晶質芳香族コポリエステル樹脂(イーストマンコダック社製イースター 6763)100部に対してコアーシェル耐衝撃性改良剤15部を添加し予備混合した後、株式会社日本製鋼所製44mm2軸押出機にて熔融混練し、ペレットを得た。得られたペレットよりTダイ押出シート成形機にて0.3mm厚シートを得た。得られた0.3mm厚シートより透明性測定用試験片及び応力白化性評価用試験片を得た。

(シートの透明性)

ASTM D 1003に従い、23℃にて全光線透過率及び曇価を測定した。

(シートの応力白化性)

撃芯(長さ100mm、9.4mm ϕ 、先端R=3/16)と受け台(高さ50mm、凹み4.8mm、R=3/16)の間に応力白化性評価用試験片を挟み、撃芯頂上から高さ50mmの位置より重さ1Kgfの錘を落下させる落錘試験を行い、衝撃を受けて白化した部分の白化L値を測定した。

【0032】

(実施例1)

純水200部、リン酸三カリウム0.4部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ソーダ0.2部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.09部、

エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.004部、硫酸第一鉄0.002部、ジビニルベンゼン1.0部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム1.8部、ブタジエン47.7部、スチレン22.7部、パラメンタンハイドロパーオキサイド0.07部を攪拌機つき重合容器に仕込み50℃で重合し、ブタジエン29.6部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.0015部、硫酸第一鉄0.001部、0.034部、脂肪酸モノカルボン酸カリウムを追加した後、重合転化率99%、平均粒子径0.07 μ mのゴムラテックス(a)を調製した。上記ゴムラテックス(a)132部(固形分44部)、純水200部、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.004部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.2部、スチレン16部、クメンハイドロパーオキサイド0.09部を攪拌機つき重合容器に仕込み60℃で重合し、スチレン30部、ヒドロキシエチルメタクリレート5部、クメンハイドロパーオキサイド0.16部の混合液を連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン5部、クメンハイドロパーオキサイド0.2部の混合液を連続添加し、外層シェルを調製し、コアシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコアシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコアシェル耐衝撃性改良剤を調製した。コアシェル耐衝撃性改良剤の屈折率は1.565であった。

【0033】

(実施例2)

純水200部、リン酸三カリウム0.4部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ソーダ0.2部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.09部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.004部、硫酸第一鉄0.002部、ジビニルベンゼン1.0部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム1.8部、ブタジエン19.2部、スチレン23.1部、パラメンタンハイドロパーオキサイド0.07部を攪拌機つき重合容器に仕込み50℃で重合し、ブタジエン46.2部、スチレン11.5部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.0015部、硫酸第一鉄0.001部、0.034部、脂

脂肪酸モノカルボン酸カリウムを追加した後、重合転化率99%、平均粒子径0.07 μ mのゴムラテックスを調製した。上記ゴムラテックス156部（固形分52部）、純水200部、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.004部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.2部、スチレン8部、クメンハイドロパーオキシド0.09部を攪拌機つき重合容器に仕込み60℃で重合し、スチレン30部、ヒドロキシエチルメタアクリレート5部、クメンハイドロパーオキシド0.16部の混合液を連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン5部、クメンハイドロパーオキシド0.2部の混合液を連続添加し、外層シェルを調製し、コアーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコアーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコアーシェル耐衝撃性改良剤を調製した。コアーシェル耐衝撃性改良剤の屈折率は1.565であった。

【0034】

（実施例3）

純水200部、リン酸三カリウム0.4部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ソーダ0.2部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.09部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.004部、硫酸第一鉄0.002部、ジビニルベンゼン1.0部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム1.8部、ブタジエン12.8部、スチレン10.6部、パラメンタンハイドロパーオキシド0.07部を攪拌機つき重合容器に仕込み50℃で重合し、ブタジエン59.6部、スチレン17.0部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.0015部、硫酸第一鉄0.001部、0.034部、脂肪酸モノカルボン酸カリウムを追加した後、重合転化率99%、平均粒子径0.07 μ mのゴムラテックスを調製した。上記ゴムラテックス（a）141部（固形分47部）、純水200部、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.004部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.2部、スチレン13部、クメンハイドロパーオキシド0.09部を攪拌機つき重合容器に仕込み60℃で重合し、スチレン30部、ヒドロ

キシエチルメタアクリレート 5 部、クメンハイドロパーオキサイド 0.16 部の混合液を連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン 5 部、クメンハイドロパーオキサイド 0.2 部の混合液を連続添加し、外層シェルを調製し、コア-シェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコア-シェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコア-シェル耐衝撃性改良剤を調製した。コア-シェル耐衝撃性改良剤の屈折率は 1.565 であった。

【0035】

(実施例 4)

純水 200 部、リン酸三カリウム 0.4 部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ソーダ 0.2 部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.09 部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.004 部、硫酸第一鉄 0.002 部、ジビニルベンゼン 1.0 部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム 1.8 部、ブタジエン 23.1 部、スチレン 34.6 部、パラメンタンハイドロパーオキサイド 0.07 部を攪拌機つき重合容器に仕込み 50℃で重合し、ブタジエン 42.3 部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.0015 部、硫酸第一鉄 0.001 部、0.034 部、脂肪酸モノカルボン酸カリウムを追加した後、重合転化率 99%、平均粒子径 0.07 μm のゴムラテックスを調製した。上記ゴムラテックス 156 部（固形分 52 部）、純水 200 部、硫酸第一鉄 0.001 部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.004 部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.2 部、スチレン 8 部、クメンハイドロパーオキサイド 0.09 部を攪拌機つき重合容器に仕込み 60℃で重合し、スチレン 30 部、ヒドロキシエチルメタアクリレート 5 部、クメンハイドロパーオキサイド 0.16 部の混合液を連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン 5 部、クメンハイドロパーオキサイド 0.2 部の混合液を連続添加し、外層シェルを調製し、コア-シェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコア-シェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコア-シェル耐衝撃性改良剤を調製した。コア-シェル耐衝撃性改良剤の屈折率は 1

． 565であった。

【0036】

(実施例5)

純水200部、リン酸三カリウム0.4部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ソーダ0.2部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.09部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.004部、硫酸第一鉄0.002部、ジビニルベンゼン1.0部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム1.8部、ブタジエン26.9部、スチレン19.2部、パラメンタンヒドロパーオキサイド0.07部を攪拌機つき重合容器に仕込み50℃で重合し、ブタジエン38.5部、スチレン15.4部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.0015部、硫酸第一鉄0.001部、0.034部、脂肪酸モノカルボン酸カリウムを追加した後、重合転化率99%、平均粒子径0.07 μ mのゴムラテックスを調製した。上記ゴムラテックス156部（固形分52部）、純水200部、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.004部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.2部、スチレン8部、クメンヒドロパーオキサイド0.09部を攪拌機つき重合容器に仕込み60℃で重合し、スチレン30部、ヒドロキシエチルメタアクリレート5部、クメンヒドロパーオキサイド0.16部の混合液を連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン5部、クメンヒドロパーオキサイド0.2部の混合液を連続添加し、外層シェルを調製し、コア-シェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコア-シェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコア-シェル耐衝撃性改良剤を調製した。コア-シェル耐衝撃性改良剤の屈折率は1.565であった。

【0037】

(実施例6)

純水200部、リン酸三カリウム0.4部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ソーダ0.2部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.09部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.004部、硫酸第

一鉄 0.002 部、ジビニルベンゼン 1.0 部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム 1.8 部、ブタジエン 47.7 部、スチレン 22.7 部、パラメンタンハイドロパーオキサイド 0.07 部を攪拌機つき重合容器に仕込み 50℃で重合し、ブタジエン 29.6 部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.0015 部、硫酸第一鉄 0.001 部、0.034 部、脂肪酸モノカルボン酸カリウムを追加した後、重合転化率 99%、平均粒子径 0.07 μm のゴムラテックスを調製した。上記ゴムラテックス 132 部（固形分 44 部）、純水 200 部、硫酸第一鉄 0.001 部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.004 部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.2 部、スチレン 6 部、クメンハイドロパーオキサイド 0.09 部を攪拌機つき重合容器に仕込み 60℃で重合し、スチレン 30 部、ヒドロキシエチルメタアクリレート 5 部、クメンハイドロパーオキサイド 0.16 部の混合液を連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン 15 部、クメンハイドロパーオキサイド 0.2 部の混合液を連続添加し、外層シェルを調製し、コアーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコアーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコアーシェル耐衝撃性改良剤を調製した。コアーシェル耐衝撃性改良剤の屈折率は 1.565 であった。

【0038】

（比較例 1）

純水 200 部、リン酸三カリウム 0.4 部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ソーダ 0.2 部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.09 部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.004 部、硫酸第一鉄 0.002 部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム 1.8 部、ブタジエン 47.7 部、スチレン 22.7 部、パラメンタンハイドロパーオキサイド 0.07 部を攪拌機つき重合容器に仕込み 50℃で重合し、ブタジエン 29.6 部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.0015 部、硫酸第一鉄 0.001 部、0.034 部、脂肪酸モノカルボン酸カリウムを追加した後、重合転化率 99%、平均粒子径 0.07 μm のゴムラテックス (a) を調製した。上記

ゴムラテックス (a) 132部 (固形分44部)、純水200部、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.004部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.2部、スチレン16部、クメンハイドロパーオキシド0.09部を攪拌機つき重合容器に仕込み60℃で重合し、スチレン30部、ヒドロキシエチルメタアクリレート5部、クメンハイドロパーオキシド0.16部の混合液を連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン5部、クメンハイドロパーオキシド0.2部の混合液を連続添加し、外層シェルを調製し、コアーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコアーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコアーシェル耐衝撃性改良剤を調製した。コアーシェル耐衝撃性改良剤の屈折率は1.565であった。

【0039】

(比較例2)

純水200部、リン酸三カリウム0.4部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ソーダ0.2部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.09部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.004部、硫酸第一鉄0.002部、ジビニルベンゼン11.0部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム1.8部、ブタジエン47.7部、スチレン22.7部、パラメンタンハイドロパーオキシド0.07部を攪拌機つき重合容器に仕込み50℃で重合し、ブタジエン29.6部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.0015部、硫酸第一鉄0.001部、0.034部、脂肪酸モノカルボン酸カリウムを追加した後、重合転化率99%、平均粒子径0.07 μ mのゴムラテックス (a) を調製した。上記ゴムラテックス (a) 132部 (固形分44部)、純水200部、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.004部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.2部、スチレン16部、クメンハイドロパーオキシド0.09部を攪拌機つき重合容器に仕込み60℃で重合し、スチレン30部、ヒドロキシエチルメタアクリレート5部、クメンハイドロパーオキシド0.16部の混合液を連続

添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン5部、クメンハイドロパーオキサイド0.2部の混合液を連続添加し、外層シェルを調製し、コアシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコアシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコアシェル耐衝撃性改良剤を調製した。コアシェル耐衝撃性改良剤の屈折率は1.565であった。

【0040】

(比較例3)

純水200部、リン酸三カリウム0.4部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ソーダ0.2部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.09部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.004部、硫酸第一鉄0.002部、ジビニルベンゼン1.0部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム1.8部、ブタジエン77.3部、スチレン22.7部、パラメンタンハイドロパーオキサイド0.07部を攪拌機つき重合容器に仕込み50℃で重合し、重合転化率99%、平均粒子径0.07 μ mのゴムラテックスを調製した。上記ゴムラテックス132部(固形分44部)、純水200部、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.004部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.2部、スチレン16部、クメンハイドロパーオキサイド0.09部を攪拌機つき重合容器に仕込み60℃で重合し、スチレン30部、ヒドロキシエチルメタアクリレート5部、クメンハイドロパーオキサイド0.16部の混合液を連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン5部、クメンハイドロパーオキサイド0.2部の混合液を連続添加し、外層シェルを調製し、コアシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコアシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコアシェル耐衝撃性改良剤を調製した。コアシェル耐衝撃性改良剤の屈折率は1.565であった。

【0041】

(比較例4)

純水200部、リン酸三カリウム0.4部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮

合物ソーダ 0.2 部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.09 部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.004 部、硫酸第一鉄 0.002 部、ジビニルベンゼン 1.0 部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム 1.8 部、ブタジエン 38.4 部、スチレン 30.8 部、パラメンタンハイドロパーオキサイド 0.07 部を攪拌機つき重合容器に仕込み 50℃で重合し、ブタジエン 30.8 部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.0015 部、硫酸第一鉄 0.001 部、0.034 部、脂肪酸モノカルボン酸カリウムを追加した後、重合転化率 99%、平均粒子径 0.07 μm のゴムラテックスを調製した。上記ゴムラテックス 39 部（固形分 13 部）、純水 200 部、硫酸第一鉄 0.001 部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.004 部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.2 部を攪拌機つき重合容器に仕込み、60℃でスチレン 43 部、ヒドロキシエチルメタアクリレート 29 部、クメンハイドロパーオキサイド 0.16 部の混合液を連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン 15 部、クメンハイドロパーオキサイド 0.2 部の混合液を連続添加し、外層シェルを調製し、コアーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコアーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコアーシェル耐衝撃性改良剤を調製した。コアーシェル耐衝撃性改良剤の屈折率は 1.565 であった。

【0042】

（比較例 5）

純水 200 部、リン酸三カリウム 0.4 部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ソーダ 0.2 部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.09 部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.004 部、硫酸第一鉄 0.002 部、ジビニルベンゼン 1.0 部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム 1.8 部、ブタジエン 14.9 部、スチレン 33.3 部、パラメンタンハイドロパーオキサイド 0.07 部を攪拌機つき重合容器に仕込み 50℃で重合し、ブタジエン 28.8 部、スチレン 23.0 部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.0015 部、硫酸第一鉄 0.001 部、0.034 部、脂

脂肪酸モノカルボン酸カリウムを追加した後、重合転化率99%、平均粒子径0.07 μm のゴムラテックスを調製した。上記ゴムラテックス261部（固形分87部）、純水200部、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.004部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.2部を攪拌機つき重合容器に仕込み、60℃でスチレン8部、ヒドロキシエチルメタアクリレート1部、クメンハイドロパーオキサイド0.16部の混合液を連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン4部、クメンハイドロパーオキサイド0.2部の混合液を連続添加し、外層シェルを調製し、コアシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコアシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコアシェル耐衝撃性改良剤を調製した。コアシェル耐衝撃性改良剤の屈折率は1.565であった。

【0043】

（比較例6）

純水200部、リン酸三カリウム0.4部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ソーダ0.2部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.09部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.004部、硫酸第一鉄0.002部、ジビニルベンゼン1.0部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム1.8部、ブタジエン9.1部、スチレン4.6部、パラメンタンハイドロパーオキサイド0.07部を攪拌機つき重合容器に仕込み50℃で重合し、ブタジエン68.1部、スチレン18.2部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.0015部、硫酸第一鉄0.001部、0.034部、脂肪酸モノカルボン酸カリウムを追加した後、重合転化率99%、平均粒子径0.07 μm のゴムラテックスを調製した。ゴムラテックス132部（固形分44部）、純水200部、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.004部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.2部、スチレン16部、クメンハイドロパーオキサイド0.09部を攪拌機つき重合容器に仕込み60℃で重合し、スチレン30部、ヒドロキシエチルメタアクリレート5部、クメンハイドロパーオキサイド0.16部の混合液を連続添

加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン5部、クメンハイドロパーオキサイド0.2部の混合液を連続添加し、外層シェルを調製し、コア-シェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコア-シェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコア-シェル耐衝撃性改良剤を調製した。コア-シェル耐衝撃性改良剤の屈折率は1.565であった。

【0044】

(比較例7)

純水200部、リン酸三カリウム0.4部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ソーダ0.2部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.09部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.004部、硫酸第一鉄0.002部、ジビニルベンゼン1.0部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム1.8部、ブタジエン5.6部、スチレン34.6部、パラメンタンハイドロパーオキサイド0.07部を攪拌機つき重合容器に仕込み50℃で重合し、ブタジエン55.8部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.0015部、硫酸第一鉄0.001部、0.034部、脂肪酸モノカルボン酸カリウムを追加した後、重合転化率99%、平均粒子径0.07 μ mのゴムラテックスを調製した。上記ゴムラテックス156部(固形分52部)、純水200部、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.004部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.2部、スチレン8部、クメンハイドロパーオキサイド0.09部を攪拌機つき重合容器に仕込み60℃で重合し、スチレン30部、ヒドロキシエチルメタアクリレート5部、クメンハイドロパーオキサイド0.16部の混合液を連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン5部、クメンハイドロパーオキサイド0.2部の混合液を連続添加し、外層シェルを調製し、コア-シェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコア-シェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコア-シェル耐衝撃性改良剤を調製した。コア-シェル耐衝撃性改良剤の屈折率は1.565であった。

【0045】

(比較例 8)

純水 200 部、リン酸三カリウム 0.4 部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ソーダ 0.2 部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.09 部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.004 部、硫酸第一鉄 0.002 部、ジビニルベンゼン 1.0 部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム 1.8 部、ブタジエン 55.8 部、パラメンタンヒドロパーオキサイド 0.07 部を攪拌機つき重合容器に仕込み 50℃で重合し、ブタジエン 9.6 部、スチレン 34.6 部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.0015 部、硫酸第一鉄 0.001 部、0.034 部、脂肪酸モノカルボン酸カリウムを追加した後、重合転化率 99%、平均粒子径 0.07 μm のゴムラテックスを調製した。上記ゴムラテックス 156 部（固形分 52 部）、純水 200 部、硫酸第一鉄 0.001 部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.004 部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.2 部、スチレン 8 部、クメンヒドロパーオキサイド 0.09 部を攪拌機つき重合容器に仕込み 60℃で重合し、スチレン 30 部、ヒドロキシエチルメタアクリレート 5 部、クメンヒドロパーオキサイド 0.16 部の混合液を連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン 5 部、クメンヒドロパーオキサイド 0.2 部の混合液を連続添加し、外層シェルを調製し、コアーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコアーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコアーシェル耐衝撃性改良剤を調製した。コアーシェル耐衝撃性改良剤の屈折率は 1.565 であった。

【0046】

(比較例 9)

純水 200 部、リン酸三カリウム 0.4 部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ソーダ 0.2 部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.09 部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.004 部、硫酸第一鉄 0.002 部、ジビニルベンゼン 1.0 部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム 1

8部、ブタジエン42.9部、スチレン20.4部、パラメンタンハイドロパーオキサイド0.07部を攪拌機つき重合容器に仕込み50℃で重合し、ブタジエン36.7部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.0015部、硫酸第一鉄0.001部、0.034部、脂肪酸モノカルボン酸カリウムを追加した後、重合転化率99%、平均粒子径0.07 μ mのゴムラテックスを調製した。上記ゴムラテックス147部（固形分49部）、純水200部、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.004部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.2部を攪拌機つき重合容器に仕込み、60℃でスチレン46部、クメンハイドロパーオキサイド0.16部の混合液を連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン5部、スチレン5部、クメンハイドロパーオキサイド0.2部の混合液を連続添加し、外層シェルを調製し、コアーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコアーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコアーシェル耐衝撃性改良剤を調製した。コアーシェル耐衝撃性改良剤の屈折率は1.565であった。

【0047】

（比較例10）

実施例1と同じ方法で調製したゴムラテックス（a）132部（固形分44部）、純水200部、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.004部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.2部を攪拌機つき重合容器に仕込み、60℃でスチレン20部、ヒドロキシエチルメタアクリレート5部、クメンハイドロパーオキサイド0.2部の混合液を連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン31部を連続添加し、外層シェルを調製し、コアーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコアーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコアーシェル耐衝撃性改良剤を調製した。コアーシェル耐衝撃性改良剤の屈折率は1.565であった。

【0048】

(比較例 11)

実施例 1 と同じ方法で調製したゴムラテックス (a) 132 部 (固形分 44 部)、純水 200 部、硫酸第一鉄 0.001 部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.004 部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.2 部を攪拌機つき重合容器に仕込み、60℃でスチレン 21 部、クメンハイドロパーオキサイド 0.16 部の混合液を連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン 30 部、ヒドロキシエチルメタアクリレート 5 部、クメンハイドロパーオキサイド 0.2 部の混合液を連続添加し、外層シェルを調製し、コア-シェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコア-シェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコア-シェル耐衝撃性改良剤を調製した。コア-シェル耐衝撃性改良剤の屈折率は 1.565 であった。

【0049】

(比較例 12)

純水 200 部、リン酸三カリウム 0.4 部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ソーダ 0.2 部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.09 部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.004 部、硫酸第一鉄 0.002 部、ジビニルベンゼン 1.0 部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム 1.8 部、ブタジエン 3.3 部、スチレン 16.7 部、パラメンタンハイドロパーオキサイド 0.07 部を攪拌機つき重合容器に仕込み 50℃で重合し、ブタジエン 53.3 部、スチレン 26.7 部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.0015 部、硫酸第一鉄 0.001 部、0.034 部、脂肪酸モノカルボン酸カリウムを追加した後、重合転化率 99%、平均粒子径 0.07 μm のゴムラテックスを調製した。上記ゴムラテックス 180 部 (固形分 60 部)、純水 200 部、硫酸第一鉄 0.001 部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.004 部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.2 部、スチレン 5 部、クメンハイドロパーオキサイド 0.09 部を攪拌機つき重合容器に仕込み 60℃で重合し、スチレン 25 部、ヒドロキシエチルメタアクリレート 5 部、クメンハイドロパーオキサイド 0.16 部の混合液を連

続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン5部、クメンハイドロパーオキサイド0.2部の混合液を連続添加し、外層シェルを調製し、コア-シェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコア-シェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコア-シェル耐衝撃性改良剤を調製した。コア-シェル耐衝撃性改良剤の屈折率は1.565であった。

(比較例13)

純水200部、リン酸三カリウム0.4部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ソーダ0.2部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.09部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.004部、硫酸第一鉄0.002部、ジビニルベンゼン1.0部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム1.8部、ブタジエン3.3部、スチレン16.7部、パラメンタンハイドロパーオキサイド0.07部を攪拌機つき重合容器に仕込み50℃で重合し、ブタジエン53.3部、スチレン26.7部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.0015部、硫酸第一鉄0.001部、0.034部、脂肪酸モノカルボン酸カリウムを追加した後、重合転化率99%、平均粒子径0.07 μ mのゴムラテックスを調製した。上記ゴムラテックス180部(固形分60部)、純水200部、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.004部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.2部を攪拌機つき重合容器に仕込み、60℃でスチレン15部、クメンハイドロパーオキサイド0.16部の混合液を連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン20部、ヒドロキシエチルメタアクリレート5部、クメンハイドロパーオキサイド0.2部の混合液を連続添加し、外層シェルを調製し、コア-シェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコア-シェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコア-シェル耐衝撃性改良剤を調製した。コア-シェル耐衝撃性改良剤の屈折率は1.565であった。

【0050】

プレス品およびシートに対する評価結果を、表1および表2に示す。

【0051】

【表1】

耐衝撃性改良剤	全光線透過率(%)	曇度(%)	IZOD 強度(kJ/m ²)
ナシ	85	1.5	7
実施例1	84	3.5	60
実施例2	84	3.0	30
実施例3	84	3.2	40
実施例4	84	3.2	40
実施例5	84	3.2	40
実施例6	84	3.5	50
比較例1	82	4.8	80
比較例2	84	2.8	10
比較例3	83	4.5	60
比較例4	84	3.6	9
比較例5	79	6.8	15
比較例6	83	4.2	50
比較例7	83	3.4	18
比較例8	83	3.8	14
比較例9	80	5.3	12
比較例10	83	4.0	18
比較例11	83	4.5	16
比較例12	84	3.3	18
比較例13	83	4.3	16

【0052】

【表 2】

耐衝撃性改良剤	全光線透過率(%)	曇度(%)	白化L値
ナシ	90.9	0.5	38
実施例1	90.7	1.9	40
実施例2	90.7	1.6	39
実施例3	90.7	1.8	39
実施例4	90.7	1.8	39
実施例5	90.7	1.8	39
実施例6	90.7	1.9	40
比較例1	90.3	2.4	52
比較例2	90.8	1.4	39
比較例3	90.5	2.3	43
比較例4	90.7	2.0	39
比較例5	89.1	3.2	55
比較例6	90.6	2.2	42
比較例7	90.7	1.9	40
比較例8	90.5	2.0	43
比較例9	89.9	2.6	47
比較例10	90.5	2.1	44
比較例11	90.5	2.3	45
比較例12	90.7	1.8	40
比較例13	90.4	2.2	43

【0053】

【発明の効果】

本発明によれば、非晶質ポリエステル樹脂の光学的性質を大きく損なうことなく、低応力白化性に優れ、耐衝撃性が改良された非晶質ポリエステル樹脂組成物が得られ、工業的に大きく有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い透明性および耐衝撃性を有し、かつ、低応力白化性が改良された非晶質ポリエステル樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 芳香族ビニル単量体及び架橋性単量体の重量比が高い最内層を含む2層芳香族ビニル-ブタジエン系共重合体をコアとする1.55～1.60の屈折率を有するコア-シェル耐衝撃性改良剤1～40重量部と少なくとも1つの芳香族ポリエステルまたはコポリエステル60～99重量部からなる、実質的に非晶質のポリエステル樹脂組成物とする。

【選択図】 なし

特願 2002-309756

出願人履歴情報

識別番号

[000000941]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏 名

鐘淵化学工業株式会社